

①日本国特許庁  
公開特許公報

①特許出願公開  
昭53—6296

⑤Int. Cl.<sup>2</sup> 識別記号 ⑥日本分類 庁内整理番号  
C 01 G 5/00 15 D 2 6816—41

④公開 昭和53年(1978)1月20日  
発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 8 頁)

④硝酸銀溶液の処理方法

②特 願 昭51—81137  
②出 願 昭51(1976)7月7日  
⑦発 明 者 奥田潤  
南足柄市中沼210番地 富士写  
真フィルム株式会社内  
同 青木聖侑  
南足柄市中沼210番地 富士写  
真フィルム株式会社内

⑦発 明 者 浅井富保  
小田原市扇町2丁目12番1号  
富士写真フィルム株式会社内  
遠藤章  
同 小田原市扇町2丁目12番1号  
富士写真フィルム株式会社内  
⑦出 願 人 富士写真フィルム株式会社  
南足柄市中沼210番地  
⑦代 理 人 弁理士 深沢敏男 外1名

明 細 書

1 発明の名称 硝酸銀の処理方法  
2 特許請求の範囲  
(1) 硝酸銀溶液とキレート樹脂とを接触させることにより硝酸銀溶液中の金属不純物を分離することを特徴とする硝酸銀溶液の処理方法  
(2) 硝酸銀溶液中の白金族元素を分離することを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の硝酸銀溶液の処理方法  
(3) 硝酸銀溶液中の重金属を分離することを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の硝酸銀溶液の処理方法  
(4) 硝酸銀溶液中の金属不純物を分離し、これを回収することを特徴とする硝酸銀溶液の処理方法  
3 発明の詳細な説明  
本発明は高品位の硝酸銀の処理方法に関するものであり特に、硝酸銀中に含有されている金属不純物を除去し回収する処理に関するものである。  
従来より、硝酸銀は金属銀を硝酸銀で加熱溶解

し、反応させることによつて製造されている。このようにして得られた粗製の硝酸銀中には不純物として、鉄、銅、鉛、ニッケル、亜鉛、パラジウム、金、白金、ビスマス、水銀、ロジウム等のような種々の不純物を含んでいる。  
写真用、触媒用又は分析用等に使用される高品位の硝酸銀を得るためには、これらの不純物を除去する事が必要である。  
このような硝酸銀中に含まれている金属不純物を精製する方法については、これまでも数種類が考案されている。  
これらの中には、粗硝酸銀水溶液に酸化銀を加え溶液を中性もしくは弱アルカリ性に近づける事により金属不純物の水酸化物を生成させ、溶解度の低きを利用して析出させ<sub>下</sub> 濾過等によつて分離する方法がある。  
さらに、この際積極的に  $Fe(NO_3)_3$  または  $Fe(OH)_3$  を添加して、金属の除去効率を上げる方法(米国特許第3,141,731号)や、この操作中に紫外線を照射する方法(米国特

字真正

許第2,940,828号)などがある。しかし、これらの方法は精製時の銀のロスが多く、一部の金属を効率よく除けないという欠点を有している。

その他活性アルミナ又は活性マグネシアのカラムにこれらの不純物を含んだ硝酸銀水溶液を通過させ、金属不純物を除く方法もある。(米国特許第2,614,029号、英国特許第629,179号)又活性炭のカラムにこれら不純物を含んだ硝酸銀水溶液を通過させて除く方法もある。

(米国特許第2,543,792号)

しかし、これらのカラムは液のpHが低いとアルミナが溶けだし、逆に硝酸銀水溶液を汚す等の欠点があつた。

従つて本発明の目的は、写真用、触媒用又は分析用などに使用される、極めて高品位の硝酸銀の製造方法を提供することである。

本発明の他の目的は金属不純物を含まない高純度の硝酸銀の製造方法を提供することである。

本発明のさらに他の目的は、硝酸銀中の不純物

す方法等の、どのような方法でもよいが、作業性などの点でカラム法が望ましい。

その上キレート樹脂は、粗硝酸銀溶液を処理した後、硝酸や塩酸などと接触させる事により容易に再生することができる。またこの時、パラジウム、金、等の高価な金属を濃縮された状態で回収することができる。

また、キレート樹脂の一部には白金族元素を強固に吸着して再生できないものがあるが、この場合には樹脂を燃焼しその灰中より白金族元素を回収することができる。

本発明に用いられるキレート樹脂(chelate resin)は、多座配位型高分子で、除去すべき金属イオン(即ちキレートイオン)と、キレートを形成することが特徴である。即ちこれらの樹脂は金属イオンとキレートを形成するのに必要な配位子(chelate ligand)を有しており、一般に下記のような一般式で示される構造を部分的に有する高分子である。

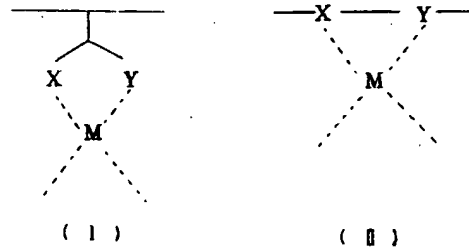
である高価な貴金属類を濃縮回収することである。

本発明者等は、種々研究を重ねた結果、キレート樹脂を使用する事により、上記の目的が達成される事を見出した。これ迄一般に金属を吸着除去するには、陽イオン交換樹脂が使用されていたところが、写真用などの高品位の硝酸銀の精製を行う場合には、銀の割合が不純物に対して極めて大きいので、陽イオン交換樹脂に銀がほとんど吸着されてしまい、金属不純物の分離除去を行うことができない。

ところが、通常金属の稀薄溶液に使用されているキレート樹脂では金属不純物と銀において、その吸着力が大きく違つたため、銀の濃度が高い場合でも金属不純物の吸着除去ができる事が判明した。

これは、キレート樹脂の新たな使用法であり、粗硝酸銀溶液とキレート樹脂とを接触させる事により、金属不純物を除去する事ができた。この接触をさせる方法としては、容器にキレート樹脂を充填し、粗硝酸銀溶液を通過させるいわゆるカラム法や、粗硝酸銀溶液中にキレート樹脂を浸

/字削除



M; 金属イオン(キレートイオン)

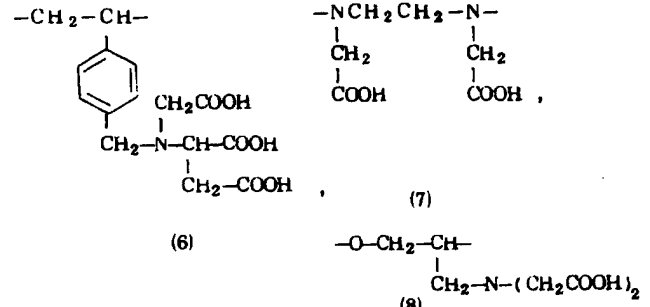
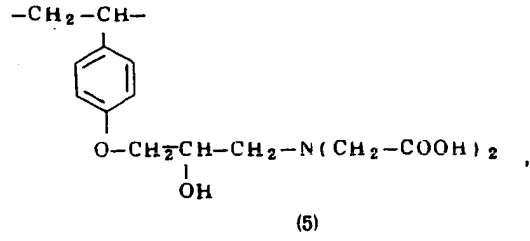
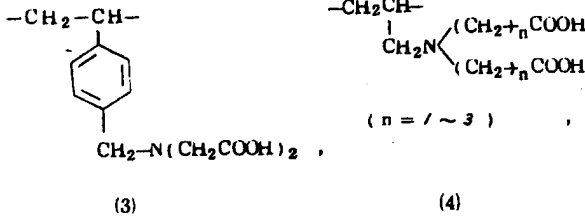
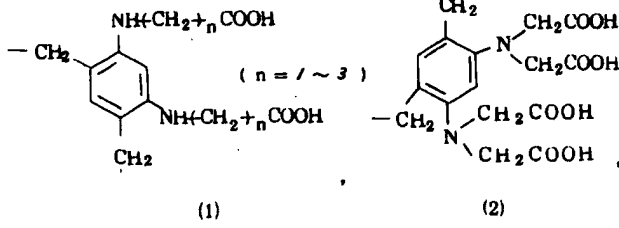
X, Y; 同種または異種の配位子グループ

上記の構造を有するキレート樹脂は、通常取扱いの便宜上その高分子構造の一部に架橋グループを有し、不溶型樹脂として用いられる。しかし本発明において精製しようとする硝酸銀溶液に、これらのキレート樹脂を添加させ除去する必要のある金属不純物イオンとキレート体を作らせた場合、キレート体が沈殿等として硝酸銀溶液から分離が容易な場合にはこれらの架橋グループを加えることは特に必要ではない。

しかし、キレート樹脂の分離、再生には架橋構造を導入した不溶型樹脂を用いるのが有利である。

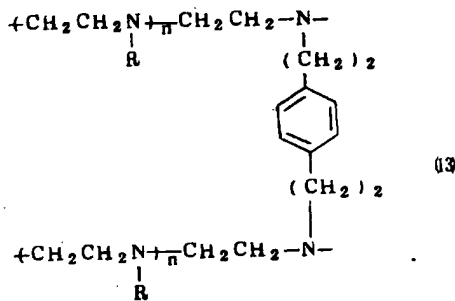
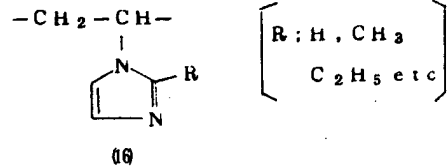
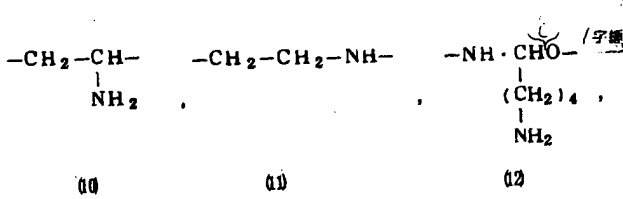
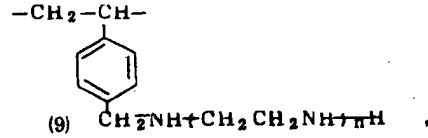
次に本発明に用いられたキレート樹脂を更に詳記するため一般式(1)及び(2)の具体的構造を示す。

(A) イミノカルボン酸型

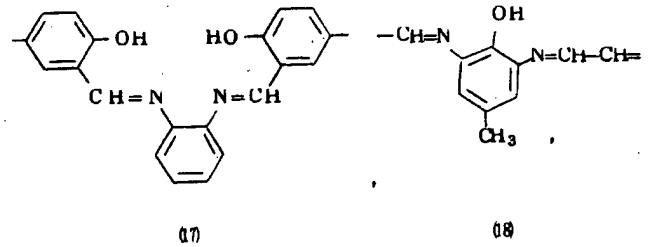


これらのうち(3)は市販品DIAION CR-10(三菱化成工業)として知られている。

(B) ポリアミン、ポリイミン型

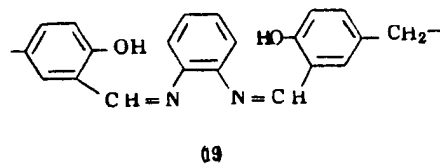
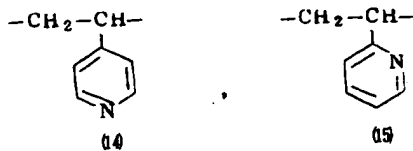


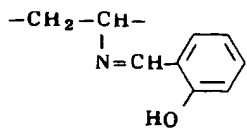
(D) シッフ塩基型



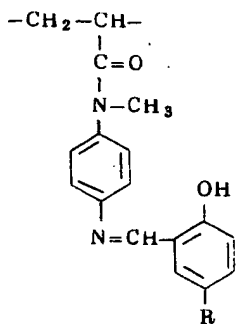
この中(9)は市販品DIAION CR-20(三菱化成工業)として知られている。

(C) ヘテロ環塩基型

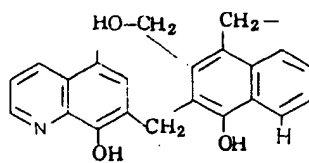




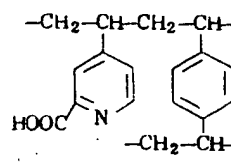
28



29



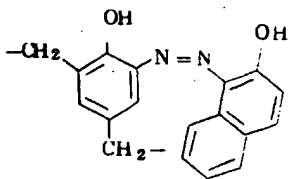
30



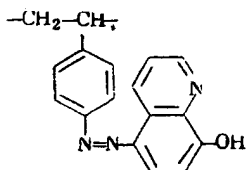
31

(F) ヒドロキサム酸

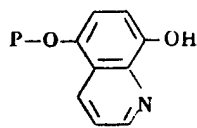
(E) アゾ、オキシソ、ピリジンカルボン酸型



32

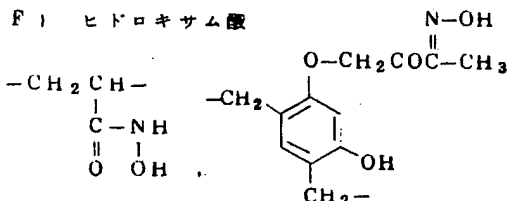


33



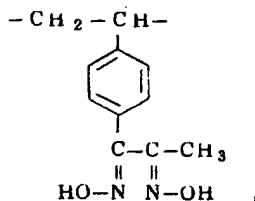
34

Pはポリビニルアルコール、セルロース残基のようなOHを含有するポリマー残基、



35

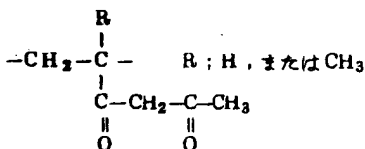
36



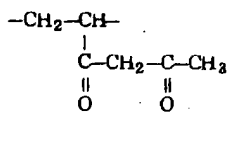
37

38

(G) β-ジケトン型

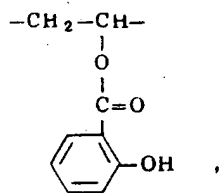


39

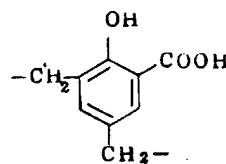


40

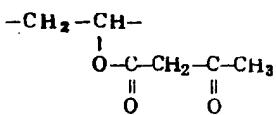
(H) -サリチル酸型



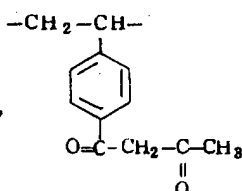
41



42

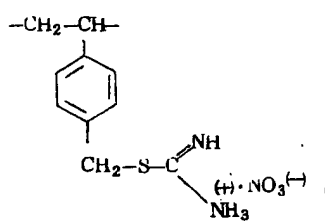


43



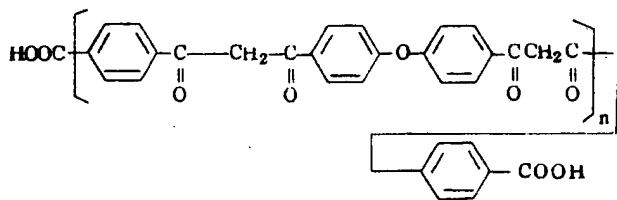
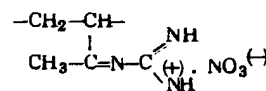
44

(I) グアニジン型

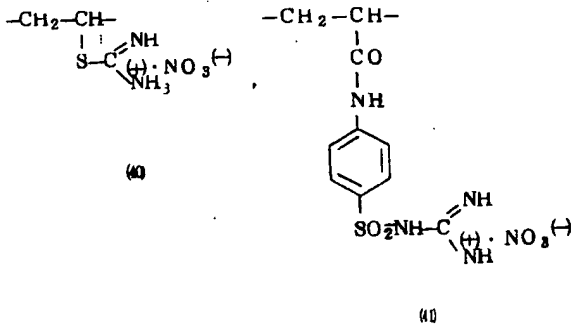


45

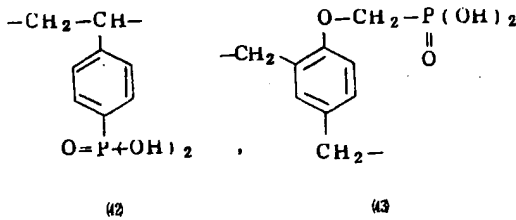
46



47



(J) リン酸型



発明に用いられるキレート樹脂は、上に述べたような化合物であるがそれらのうち

(3) DIAION CR-10 ; 三菱化成工業株式会社

このようにキレート樹脂は大別して10種類程度にわけることができ夫々特徴をもっている。例えば重金属に対して除去能力がすぐれているイミノカルボン酸型などや貴金属に対して大きな除去能力を持つグアニジン型などがあり、これ等を組合せて使用することにより相硝酸銀の精製を効率よく簡単に行うことができる。この方法で処理した硝酸銀溶液は、このまゝでも又必要に応じて晶析を1回行うことによつて写真用として充分な品位をもつ硝酸銀を得ることができる。

本発明の方法によつて硝酸銀溶液をキレート樹脂により処理する際においては硝酸銀溶液の濃度は5~70重量%<sup>①</sup>範囲のものが好ましく更には40~60重量%程度の範囲のものが特に好ましい。

キレート樹脂による処理温度は貴金属以外の重金属ではあまりその影響が認められないが、貴金属の除去に關しては処理温度の高い方が効果的であることが判明した。これらの点を総合して考えることにより、50~90°Cにおいて処理することが好ましい。更に50~85°Cにおいて

(9) DIAION CR-20 ; 三菱化成工業株式会社

(11) ポリエチレンイミン ; 日本触媒化学

(14) ポリ-4-ビニルピリジン ; Aldrich Co.

(15) ポリ-2-ビニルピリジン ; Aldrich Co.

などは市販品として容易に入手し得る。市販品その他本発明に用いられる樹脂の製造法は、次に示す文献中に詳細に記載されており後述の実施例に用いられているキレート樹脂は、市販品または、これら文献記載の方法に従つて製造したものを使用した。

高分子実験学 7巻 機能性高分子 29~52頁 (共立出版株式会社、昭和49年7月20日発行)

有機合成化学協会誌第11巻 403~416頁 (1953)

有機合成化学協会誌第18巻 229~240頁 (1960)

尚、本発明に用いられるキレート樹脂は上述した化合物に限定されるものではなく、これらは単に例示したに過ぎないことは言うまでもない。

処理を行うことが特に好ましい。

キレート樹脂により処理を行う際相硝酸銀溶液のpHの変化による処理効率への影響は少ないがキレート樹脂の分解や破壊がおきないようにするためpHは0.3~6.3の範囲で使用することが好ましい。更にpH4~6の範囲内で行うことが特に好ましい。

本発明を更に詳しく説明するため以下に実施例を示す。

なお、以下に記載しているもののうち百分率および百万分率はすべて重量%および重量ppmを表わす。

実施例 1

下記第1表の成分を有する硝酸銀溶液を調製した。次にイミノカルボン酸型のキレート樹脂である平均粒径0.4mmのDIAION CR-10 (三菱化成工業製) 100mlをカラムに充填し、1規定の硝酸200mlと蒸留水100mlを室温(25°C)においてこの順序で空塔速度10(1/hr)で通過させた。

次にこのカラムに上記硝酸銀溶液1ℓを室温(25°C)において空塔速度10(l/hr)で通過させた。

処理の前後の液組成を下記第1表に示す。

第1表

硝酸銀溶液	AgNO <sub>3</sub>	pH	Fe	Cu	Pb	Ni	Zn
調製液	5%	6.0	8 ppm	10 ppm	5 ppm	5 ppm	7 ppm
処理液	4.7%	6.0	0.1 ppm 以下	0.1 ppm 以下	0.2 ppm 以下	0.2 ppm 以下	0.2 ppm 以下

このようにキレート樹脂のカラムを通過させることにより金属不純物が効率よく除去されることが判明した。

比較例 1

ステレン系強酸性陽イオン交換樹脂(三菱化成ダイヤイオンPK208)100mlを充填したカラムに1規定の硝酸200mlと蒸留水100mlを

NMR R(Ayalon water condition Co. Ltd製)50mlをカラムに充填し、1規定の硝酸100mlと蒸留水50mlをおのおの空塔速度10(l/hr)で流し、コンディショニングを行つた。

次に下記第3表のような成分を有する硝酸銀溶液1ℓを調製し、上述のコンディショニングを行つたカラムに空塔速度10(l/hr)で通過させた。以上の操作はすべて室温で行つた。キレート樹脂のカラムを通過させた後の硝酸銀溶液の組成を下記第3表に示す。このような処理により金、パラジウム、水銀、ロジウム等が、硝酸銀から効率よく除かれる事が判明した。

第3表

硝酸銀溶液	AgNO <sub>3</sub>	pH	Au	Pd	Hg	Rh	Pt
調製液	50%	1	0.2 ppm	0.5 ppm	0.5 ppm	0.5 ppm	0.2 ppm
処理液	49.8%	1	0.01 ppm	0.1 ppm	0.02 ppm	0.25 ppm	0.05 ppm

室温(25°C)においてこの順序で空塔速度10(l/hr)で通過させた。

次にこのカラムに実施例1で調製された硝酸銀溶液1ℓを室温(25°C)において空塔速度10(l/hr)で通過させた。

この処理の前後における液組成を下記第2表に示す。

第2表

硝酸銀溶液	AgNO <sub>3</sub>	pH	Fe	Cu	Pb	Ni	Zn
調製液	5%	6.0	8 ppm	10 ppm	5 ppm	5 ppm	7 ppm
処理液	4.6%	6.0	7.9 ppm	9.9 ppm	5 ppm	5 ppm	7 ppm

このように陽イオン交換樹脂のカラムに硝酸銀溶液を通過させても、金属不純物は殆んど除去されないことが判明した。

実施例 2

グアニジン型のキレート樹脂であるSrafion

比較例 2

実施例2で調製された硝酸銀溶液1ℓを用意する。ステレン系陽イオン交換樹脂(三菱化成製、ダイヤイオンPK208)100mlをカラムに充填し、1規定の硝酸200mlと蒸留水100mlをおのおの空塔速度10(l/hr)で通過させコンディショニングを行つた。次に実施例2で調製した硝酸銀溶液1ℓを上述のコンディショニングを行つたカラムに空塔速度10(l/hr)で通過させた。

以上の操作はすべて室温で行つた。

陽イオン交換樹脂のカラムを通過させた後の硝酸銀溶液の組成を下記第4表に示す。

第4表

硝酸銀溶液	AgNO <sub>3</sub>	pH	Au	Pd	Hg	Rh	Rt
調製液	50%	1	0.2 ppm	0.5 ppm	0.5 ppm	0.5 ppm	0.2 ppm
処理液	49.3%	1	0.2 ppm	0.5 ppm	0.5 ppm	0.5 ppm	0.2 ppm

このように陽イオン交換樹脂のカラムに硝酸銀溶液を通過させても金属不純物は殆んど除去されないことが判明した。

実施例 3

実施例2と同様にキレート樹脂のカラムをコンディショニングした後、同じ組成の液を温水によつて70°Cに保温したカラムに空塔速度10 ( / hr )で通過させた。

処理後の硝酸銀溶液の組成を下記第5表に示す。この結果によると室温70°Cに加熱して操作した方が金、パラジウム、水銀、ロジウム等の金属不純物が硝酸銀溶液よりさらに効率よく除去される事が判明した。

第 5 表

硝酸銀溶液	AgNO <sub>3</sub>	pH	Au	Pd	Hg	Rh	Pt
調製液	50%	/	0.2 ppm	0.5 ppm	0.5 ppm	0.5 ppm	0.2 ppm
処理液	49.9%	/	0.01 ppm 以下	0.05 ppm 以下	0.01 ppm 以下	0.15 ppm 以下	0.02 ppm

第 6 表

硝酸銀溶液	AgNO <sub>3</sub>	pH	Pd	Au
調製液	60%	3	50 ppm	10 ppm
1回処理液	59.6%	3	0.1 ppm	0.5 ppm
1回処理後30%硝酸銀による樹脂再生液	6.3%	-	1298 ppm	0.7 ppm
1回処理後20%塩酸による樹脂再生液	-	-	0.1 ppm以下	444 ppm
2回処理液	59.7%	3	0.1 ppm	0.7 ppm
2回処理後30%硝酸銀による樹脂再生液	5.9%	3	1223 ppm	3 ppm
2回処理後20%塩酸による樹脂再生液	-	-	0.1 ppm以下	424 ppm

実施例 4

イミノカルボン酸型のキレート樹脂であるDIAION CR-10 (三菱化成工業株式会社製、平均粒径0.4mmφ) / 100mlをカラムに充填し、1規定の硝酸200mlと蒸留水100mlを空塔速度5 ( / hr )で通過させコンディショニングを行った。

次に下記第6表に示す硝酸銀溶液1Lを調製した後、このカラムに空塔速度7 ( / hr )で通過させた。次に、このカラムに30%硝酸50mlおよび5%の塩酸20mlを空塔速度3 ( / hr )で通過させキレート樹脂を再生した。

さらに蒸留水200mlを通した後硝酸銀溶液をくり返し通過させた。処理後の液の組成を第6表に示す。この操作により硝酸銀溶液からパラジウム、金が効率よく除去され、しかも硝酸と塩酸により、濃縮された状態でキレート樹脂が回収され、このキレート樹脂の再生が可能なる事も判明した。

実施例 5

ヘテロ環塩基型のキレート樹脂 (平均粒子0.3mmφ) であるポリ・ビニルピリジン樹脂 (Aldrich Co.製) を50mlカラムに充填した。

このカラムに、1規定の硝酸100mlと蒸留水50mlを空塔速度5 ( / hr )で流しコンディショニングを行った。

次に下記第7表の成分を有する硝酸銀溶液1Lを調製し、このコンディショニングのカラムに空塔速度7 ( / hr )で通過させた。その後、蒸留水100mlを空塔速度5 ( / hr )でカラムを通した後、樹脂を脱水し、さらに黒鉛ルツボに入れ、タンマン式電気炉で1,500°Cに1時間保ち樹脂を灰化した。

この灰を5g (比重1.05)の王水に溶かし、この中に含まれる金属の分析を行った。この結果より貴金属が硝酸銀溶液から効率よく除かれるだけでなく、その上効率よく濃縮されて回収される事が判明した。

実施例 6

線イゴット(純度99.9%)約30kgをステンレス製のタンクに入れ45重量%硝酸(比重1.29)25ℓを加え、60°Cに加熱して48時間保持し銀を溶解した。得られた硝酸銀溶液は約60%でありpHは4であつた。次にイミノカルボン酸型のキレート樹脂であるDIAION CR-10(三菱化成工業製)3ℓ及びクアニジンの型キレート樹脂であるSraffion NMRB(Ayalon water condition Co. Ltd.製)1ℓを別々の温水により保温できるジャケット付きのカラムに充填した。おのおののカラムに規定の硝酸4ℓと蒸留水3ℓをこの順序で空塔速度10(ℓ/hr)で通過させてコンデショニングを行つた。

次に上記の硝酸銀溶液を室温DIAION CR-10のカラムに空塔速度10(ℓ/hr)で通過させ、その後、温水により70°Cに保温したSraffion NMRBのカラムに硝酸銀溶液を空塔速度10(ℓ/hr)で通過させた。このよう

/字種入

第 7 表

硝酸銀溶液	AgNO <sub>3</sub>	pH	Au ppm	Pd ppm	Hg ppm	Rh ppm	Pt ppm
調製液	50%	4	3 ppm	10 ppm	2 ppm	1 ppm	1 ppm
1回処理液	49.8%	4	0.1 ppm	0.05 ppm	0.01 ppm	0.1 ppm	0.1 ppm
10回処理後のキレート樹脂を抽出したものを抽出した水の溶液	0.1%	-	910 ppm	3170 ppm	480 ppm	280 ppm	300 ppm

にして得られた硝酸銀は写真乳剤を造るのに十分な品位を有している事が判明した。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

代理人 弁理士 深 沢 敏 男

(ほか / 名)